

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01L 21/314	A1	(11) 国際公開番号 WO99/28963 (43) 国際公開日 1999年6月10日(10.06.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05251 (22) 国際出願日 1998年11月20日(20.11.98) (30) 優先権データ 特願平9/343996 1997年11月28日(28.11.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 杉村正彦(SUGIMURA, Masahiko)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) 田中公章(TANAKA, Kimiaki)(JP/JP) 後藤邦明(GOTO, Kuniaki)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: METHOD OF FORMING INSULATING FILM (54)発明の名称 絶縁膜の形成方法 (57) Abstract An insulating film is formed on an object by the plasma CVD method from a feed gas consisting mainly of a perfluorocycloolefin, preferably having three to eight carbon atoms, capable of yielding dissociation products in a plasma under discharge dissociation conditions. This method is capable of forming an insulating film which has a low relative permittivity, is dense and even, and is applicable to semiconductor devices, TFT displays, CCDs, printed boards, microchip modules, precision connectors, etc.		

(57)要約

放電解離条件下でプラズマ中に解離生成物を生成することができるパーフルオロシクロオレフィン、好ましくは3～8の炭素数を有するパーフルオロシクロオレフィンを主体とする原料ガスを用いたプラズマCVD法により、被処理物の上に絶縁膜を形成する。この絶縁膜形成方法は、半導体装置、TFTディスプレイ、CCD、プリント基板、マイクロチップモジュール、精密コネクタなどに適用され、比誘電率が低く、緻密で均一な絶縁膜が形成される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	ML モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MN モンゴリア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MR モーリタニア	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MW マラウイ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	MX メキシコ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NE ニジェール	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NO ノールウェー	
CU キューバ	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PL ポーランド	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KR 韓国	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	RU ロシア	
EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン	
		SE スウェーデン	

1

明 細 書

絶縁膜の形成方法

技術分野

本発明はプラズマCVD法により被処理物上に誘電率の低い絶縁膜を形成する方法に関する。

本発明の方法により形成される絶縁膜は、半導体装置のシリコン集積回路を初め、例えば、TFTディスプレイ、CCD、プリント基板、マイクロチップモジュール、および各種精密機器に広く用いられる。

技術背景

近年、半導体装置における高密度化・高集積化に伴い、デバイス構造の微細化、配線の多層化が進展している。このようなデバイス構造の複雑化の中で配線間の層間絶縁膜に対する要求も厳しくなっている。具体的な要求の一つに、微細化によって顕在化してきた配線容量を低減するため、層間絶縁膜の低誘電率化が挙げられる。この要求に応えるため、従来は、プラズマ酸化膜とSOG（スピノンガラス）などの塗布絶縁膜の組合せによる積層構造と、これらにエッチバックを併用したプロセス、またはプラズマ酸化膜とレジストの組合せによるエッチバックなどが一般的に用いられてきた。これらに用いられる低誘電率材料は基本的に SiO_2 であり、その比誘電率は3.9である。最近、低誘電率化の技術として、比誘電率3.7～3.2を実現できるフッ素含有酸化シリコン系絶縁膜（以下、 SiOF と略す）を形成する方法が代表的なものとして採られているが、この他にもポリイミド、有機SOGなどの有機高分子材料、フッ素添加ポリイミド、テフロン、フッ化ポリアリルエーテルなどのフッ素系樹脂膜が提案されている。

上記の低誘電率材料のうち、無機系の SiOF は比誘電率が3以上であり、配線容量の低減効果が小さい。また、有機系材料には、スピン・コート法により成

膜し、この後保護膜として SiO_2 などの無機絶縁膜をCVDで成膜する方法が一般的に採られているが、この成膜方法は煩雑であり、スループットが低いため工業的には決して有利ではない。

CVD法によりフッ素化アモルファスカーボン系絶縁膜を形成する方法も報告されている。例えば、第42回応用物理学関係連合講演会（1991年春季年会）講演予稿集P786、第56回応用物理学会学術講演会（1995年秋季年会）講演予稿集P588にはメタンとテトラフルオロカーボンとの混合ガスを用いたプラズマCVD法による成膜方法が記載されている。この方法では放電解離状態の制御が困難であって、生成する膜質および電気特性ならびにそれらの再現性に劣るという問題点がある。

また、特開平9-237783号公報には、ヘキサフルオロ-2-ブチン、ヘキサフルオロ-1,3-ブタジエンなどの不飽和フルオロカーボンからなる原料ガスを用いたプラズマCVD法による成膜方法が記載されている。この方法ではヘキサフルオロ-2-ブチンなどの反応性の高い不飽和フルオロカーボンを用いるためハンドリングに注意が必要である。また、実質的には H_2 、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 などのガスを混合する必要がある、その成膜プロセスは煩雑となる。

発明の開示

本発明の目的は、上記のような従来技術の状況に鑑み、ハンドリングが容易であり、 H_2 、 N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 などのガスを混合する必要がなく、ガス種として単独ガスまたはアルゴンなどの希釈ガスとの混合ガスを使用して、工業的に有利にプラズマCVDにより均一度が高く誘電率が低い絶縁膜を形成することのできる成膜方法を提供することにある。

本発明に従えば、放電解離条件下でプラズマCVD法により被処理物上に絶縁膜を形成する方法において、プラズマ中に解離生成物を生成することができるパーフルオロシクロオレフィンを中心とする原料ガスを用いることを特徴とする絶縁膜を形成する方法が提供される。

3

発明を実施するための最良の形態

本発明の方法において、絶縁膜が生成する過程は明確ではないが、放電解離条件下にパーフルオロシクロオレフィンが分解するとともに、開環または付加して重合するものと考えられる。

ここで「パーフルオロシクロオレフィンを主体とする原料ガス」とは、原料ガス中の反応性成分が実質的にパーフルオロシクロオレフィンのみからなるか、またはパーフルオロシクロオレフィンと小割合（通常30重量%以下）の直鎖状パーフルオロオレフィンとからなることを意味する。また、この原料ガスには、反応性を制御し、ハンドリング性を高めるために、希釈ガスを混入することができる。希釈ガスとしては、希ガスおよび炭化水素ガスが挙げられる。希ガスの具体例としては、アルゴン、ヘリウム、キセノンなどが挙げられる。炭化水素ガスとしては、炭素数1～3のものが通常用いられ、その具体例としては、メタン、エチレン、アセチレンなどが挙げられる。好ましい希釈ガスはアルゴン、メタンおよびエチレンである。これらの希釈ガスは単独で、または二種以上を組合せて用いることができる。希釈ガスの量は、通常、反応性成分との合計量に基づき95重量%以下である。

パーフルオロシクロオレフィンとしては、格別限定はないが、炭素数が通常3～8、好ましくは4～6、より好ましくは5のパーフルオロシクロオレフィンが用いられる。かかるパーフルオロシクロオレフィンとしては、例えば、パーフルオロシクロプロペン、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテン、パーフルオロシクロヘキセン、パーフルオロシクロヘプテン、パーフルオロシクロオクテン、パーフルオロ（1-メチルシクロブテン）、パーフルオロ（3-メチルシクロブテン）、パーフルオロ（1-メチルシクロペンテン）、パーフルオロ（3-メチルシクロペンテン）などが挙げられる。中でも、パーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンおよびパーフルオロシクロヘキセンが好ましく、パーフルオロシクロペンテンが最も好ましい。これらのパーフルオロシクロオレフィンは単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

本発明においては、パーフルオロシクロオレフィン以外のパーフルオロオレフ

イン、すなわち、直鎖状の不飽和フルオロカーボン類を併用してもよいが、これらその他のパーフルオロオレフィン類を多量に使用すると本発明の目的を達成することはできないので、その量は、通常全フルオロカーボン量の30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下とする。

プラズマCVD法の手法としては、従来から知られている、例えば特開平9-237783号公報に記載されている手法を採用することができる。プラズマ生成条件としては、通常、高周波(RF)出力10W~10kW、被処理物温度0~500℃、圧力0.1mmTorr~100Torrにて行う。生成する膜の厚さは通常0.01~10μmの範囲である。

プラズマCVDに用いる装置としては、平行平板型CVD装置が一般的であるが、マイクロ波CVD装置、ECR-CVD装置、および高密度プラズマCVD装置(ヘリコン波プラズマ、誘導結合プラズマなど)を用いることができる。

また、原料ガスの解離促進および被処理物の損傷低減を目的として低圧水銀ランプなどによる紫外線照射を行ったり、また、原料ガスの解離促進およびパーフルオロシクロオレフィンのマイグレーション促進のため被処理物および反応空間に超音波を照射することができる。

以下、実施例について、本発明のCVD法により半導体被処理基板上にパーフルオロシクロオレフィンからの絶縁膜を形成する方法を具体的に説明する。

実施例1

基板として一部アルミ蒸着したシリコン酸化膜ウエハを用い、プラズマCVD装置として平行平板型プラズマCVD装置を用い、下記の条件により絶縁膜のプラズマCVDを施した。

パーフルオロシクロペンテン (C_5F_8)	40 s c c m
アルゴン	400 s c c m
圧力	250 mm T o r r
RF出力(周波数: 13.56 MHz)	400 W
基板温度	260℃

上記条件で処理して厚さ0.5μmの膜を得た。膜はボイドの発生もなく緻密

で均一であり、基板への密着性も良好であった。比誘電率は2.4であった。

実施例2

基板として一部アルミ蒸着したシリコン酸化膜ウエハを用い、プラズマCVD装置として平行平板型プラズマCVD装置を用い、下記の条件により絶縁膜のプラズマCVDを施した。

パーフルオロシクロブテン (C_4F_8)	40 s c c m
アルゴン	400 s c c m
圧力	250 mm T o r r
R F 出力 (周波数: 13.56 MHz)	400 W
基板温度	260 °C

上記条件で処理して厚さ0.5 μ mの膜を得た。膜はボイドの発生もなく緻密で均一であり、基板への密着性も良好であった。その比誘電率は2.5であった。

比較例1

パーフルオロシクロペンテンに代えて直鎖状パーフルオロオレフィンであるヘキサフルオロ-1,3-ブタジエンを用いた他は実施例1と同様に実験を行った。この条件で処理して厚さ0.4 μ mの膜を得た。膜はボイドが発生し不均一であった。比誘電率は2.9であった。

産業上の利用可能性

本発明方法に従って、プラズマCVD法によってパーフルオロシクロオレフィンから絶縁膜を形成することにより誘電率が低く、緻密で均一な絶縁膜が得られる。この絶縁膜は、パーフルオロシクロオレフィンがプラズマ処理条件下に開環または付加重合して生成したものと考えられる。この方法は、原料ガスのハンドリングが容易であり、原料ガス中にメタン、水素、および N_2 、 NH_3 、 N_2H_4 などの窒化剤ガスを混入する必要もなく、工業的に有利である。

本発明によるプラズマCVD法による絶縁膜の形成は、半導体装置の製造工程において、アルミニウム系金属配線上における層間絶縁膜その他の絶縁材料層の

形成、および最終パッシベーション膜の形成に適用することができる。

その他、TFTディスプレイの製造工程におけるガラス基板およびトランジスタ形成後の絶縁膜の形成、固体撮像素子に用いられるCCDの製造工程における画素子形成時および形成後の絶縁膜の形成、微細プリント板やマイクロチップモジュールの製造工程における銅、アルミニウムなどの金属配線、コンデンサーなどの基板上に形成した電子素子への絶縁膜の形成、精密コネクタ、精密スイッチおよび精密モーターの製造工程における銅、ニッケル、アルミニウムなどの金属配線、金属導電性材料で構成される摺動部品などへの絶縁膜の形成、精密コンデンサーの製造工程におけるアルミニウムなどの電極金属、金属導電性材料で構成される摺動部品への絶縁膜の形成に適用できる。

また、本発明のプラズマCVD法は、カラーブラウン管やディスプレイ用ブラウン管のパネル表面に反射防止膜を形成するのに応用することができる。

請求の範囲

1. 放電解離条件下でCVD法により被処理物上に絶縁膜を形成する方法において、プラズマ中に解離生成物を生成することができるパーフルオロシクロオレフィンを主体とする原料ガスを用いることを特徴とする絶縁膜を形成する方法。
2. パーフルオロシクロオレフィンが炭素数3～8を有するパーフルオロシクロオレフィンの少くとも一種である請求項1記載の絶縁膜を形成する方法。
3. パーフルオロシクロオレフィンがパーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンおよびパーフルオロシクロヘキセンの中から選ばれた少くとも一種である請求項1記載の絶縁膜を形成する方法。
4. パーフルオロシクロオレフィンがパーフルオロシクロペンテンである請求項1記載の絶縁膜を形成する方法。
5. 原料ガスが、パーフルオロシクロオレフィンの他に、パーフルオロシクロオレフィンの重量に基づき95重量%以下の希釈ガスを含む請求項1～4のいずれかに記載の絶縁膜を形成する方法。
6. 高周波(RF)出力10W～10kW、被処理物温度0～500℃、圧力0.1mmTorr～100Torrにて、厚さ0.01～10μmの膜が生成するまでプラズマCVD処理を行う請求項1～5のいずれかに記載の絶縁膜を形成する方法。
7. 窒化剤の非存在下にプラズマCVD処理を行う請求項1～6のいずれかに記載の絶縁膜を形成する方法。
8. 放電解離条件下で、プラズマ中にパーフルオロシクロオレフィンを主体とする原料ガスを用いたプラズマCVD法により、被処理基板上に絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
9. パーシクロオレフィンが炭素数3～8を有するパーシクロオレフィンの少くとも一種である請求項8記載の半導体装置の製造方法。
10. パーフルオロシクロオレフィンがパーフルオロシクロブテン、パーフルオロシクロペンテンおよびパーフルオロシクロヘキセンの中から選ばれた少くとも

も一種である請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

11. パーフロオロシクロオレフィンがパーフルオロシクロペンテンである請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

12. 原料ガスが、パーフルオロシクロオレフィンの他に、パーフルオロシクロオレフィンの重量に基づき 95 重量%以下の希釈ガスを含む請求項 8～11 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

13. 高周波 (RF) 出力 10W～10kW、被処理基板温度 0～500℃、圧力 0.1mmTorr～100Torr にて、厚さ 0.01～10μm の膜が生成するまでプラズマ CVD 処理を行う請求項 8～12 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

14. 窒化剤の非存在下にプラズマ CVD 処理を行う請求項 8～13 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.C1⁶ H01L21/314

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.C1⁶ H01L21/314, C23C14/00, G02F1/133Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 63-235463, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 30 September, 1988 (30. 09. 88), Refer to page 3, upper right column, line 8 to lower left column, lines 1, 14 to lower left column, line 5 (Family: none)	1-4, 7 5, 6 8-14
Y	JP, 60-136717, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 July, 1985 (20. 07. 85), Refer to Claims 1 to 3; page 2, upper right column, lines 5 to 20, lower left column, lines 1 to 18 (Family: none)	5, 6
A	Diamond Films and Technology, Vol. 6, No. 1 (1996) p. 13-21	1-13
A	IEDM (1996) p. 369-372	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
9 February, 1999 (09. 02. 99)Date of mailing of the international search report
16 February, 1999 (16. 02. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05251

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ H01L21/314

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ H01L21/314, C23C14/00, G02F1/133

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P, 63-235463, A (三菱重工業株式会社) 30. 9月. 1988 (30. 09. 88) 第3頁右上欄第8行-第3頁左下欄第1行、第3頁左下欄第14行 -第3頁右下欄第5行参照 (ファミリー無し)	1-4, 7 5, 6 8-14
Y	J P, 60-136717, A (松下電器産業株式会社) 20. 7月. 1985 (20. 07. 85) 特許請求の範囲第1-3項、第2頁右上欄第5-20行、第2頁左 下欄第1-18行参照 (ファミリー無し)	5, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願口以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 02. 99

国際調査報告の発送日

16.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 拓也

4M

9169

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Diamond Films and Technology, Vol. 6, No. 1 (1996) p. 13-21	1-13
A	IEDM (1996) p. 369-372	1-13